

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-221689

(43)Date of publication of application : 11.08.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/11  
H01L 21/027

(21)Application number : 11-020507

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.1999

(72)Inventor : HIROSAKI TAKAKO  
IGUCHI ETSUKO  
KOBAYASHI MASAICHI**(54) BASE SHEET FOR LITHOGRAPHY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a base sheet for lithography disposed between a substrate and a resist layer so as to give a resist pattern having a rectangular cross-sectional shape without causing phenomena such as trailing and constriction in the lower part of the pattern even if short-wavelength light such as excimer laser light is used as a light source.

**SOLUTION:** (A) A nitrogen-containing compound having at least two amino groups substituted by one or both of hydroxyalkyl and alkoxyalkyl groups, (B) an organic acid having a hydrocarbon group in which at least part of the hydrogen atoms have been substituted by fluorine atoms and (C) a light absorptive compound are combined to obtain the objective base sheet for lithography.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 04.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The nitrogen-containing compound which has at least two amino groups permuted by the hydroxyalkyl radical, the alkoxyalkyl group, or its both, the organic acid in which a part of (B) hydrogen atom [ at least ] has the hydrocarbon group permuted by the fluorine atom, and substrate material for lithography characterized by containing (C) extinction nature compound.

[Claim 2] (B) Substrate material for lithography according to claim 1 which is at least one sort of organic acids chosen from the aliphatic carboxylic acid in which a component has the hydrocarbon group by which a part of hydrogen atom [ at least ] was permuted by the fluorine atom or the sulfonic acid and the alkylbenzene carboxylic acid, or the sulfonic acid.

[Claim 3] (A) Substrate material for lithography according to claim 1 or 2 whose component is a triazine compound.

[Claim 4] Substrate material for lithography according to claim 3 whose triazine compound is a benzoguanamine derivative.

[Claim 5] (C) Substrate material for lithography according to claim 1 to 4 whose component is at least one sort chosen from the benzophenone system compound, the bis-phenyl sulfone system compound, the bis-phenyl sulfoxide system compound, and the anthracene system compound.

[Claim 6] (C) Substrate material for lithography according to claim 5 whose component is an anthracene system compound.

[Claim 7] (B) Substrate material for lithography according to claim 1 to 6 whose content of the (C) component the content of a component is 0.1 - 10 weight section to the (A) component 100 weight section, and is 5 - 70 % of the weight based on the sum total weight of the (A) component, the (B) component, and the (C) component.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This inventions are the new substrate material for lithography, and preparing between a substrate and a resist layer in more detail, and a cross-section configuration is related with the substrate material for lithography which gives a rectangular resist pattern, without causing phenomena generated in the pattern lower part, such as skirt length and vena contracta, even if it uses excimer laser light, an electron ray, an X-ray, etc. as the light source.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to prevent it since the standing wave which originates in reflection from the substrate of exposure light causes trouble to formation of a detailed resist pattern when manufacturing a detailed semiconductor device using phot lithography, preparing an antireflection film between a resist layer and a substrate generally is performed.

[0003] Moreover, with detailed-izing of a semiconductor integrated circuit, short wavelength-ization of exposure light progresses and excimer laser light, such as KrF and ArF, or an electron ray, an X-ray, etc. have come to be used. When using this excimer laser light as an exposure light, as an antireflection film The constituent which makes the main constituent the cross linking agent for carrying out heat bridge formation of the extinction nature matter for carrying out extinction of the resin for coat formation and the reflected light until now and them is examined variously. Until now for example The cross linking agent permuted by the hydroxyalkyl radical or the alkoxyalkyl group, The substrate material for lithography containing the color and the acrylic resin of a benzophenone system, a diphenylsulfone system, or a sulfoxide system is proposed (JP,8-87115,A, JP,9-292715,A, JP,10-228113,A, etc.).

[0004] Moreover, recently, the substituent which has extinction nature in the frame of the resin for coat formation is introduced. Giving extinction nature to the resin for coat formation is considered. As such a thing A kino RINIRU derivative radical with the ring substituent which uses a quinolinyl group, N and O, or S as a hetero atom, The antireflection coating constituent which consists of cross linking agents, such as a resin binder containing a phenan TORENIRU radical, an acridinyl radical, or an alkylene anthryl radical, and glycoluryl, (JP,10-204328,A), The resin which was made to carry out the polymerization of the color which has the substituent which has an anthracene ring, a naphthalene ring, etc. in an epoxy resin, and was obtained, And the antireflection coating constituent which is mainly concerned with two components, such as an antireflection coating constituent (WO 97/No. 07145 official report) which uses cross linking agents, such as a melamine, a urea, benzoguanamine, and glycoluryl, as a principal component, is also proposed.

[0005] However, according to such substrate material or the coating constituent, the effect of a standing wave is suppressed with the conventional pattern dimension. Although the cross-section configuration of a resist pattern can be improved, in using for the pattern configuration made detailed more Since improvement in much more precision is required, the actual condition is that the result which may fully be satisfied is not obtained, and produce phenomena, such as skirt length and vena contracta, in the pattern lower part, and a cross-section configuration is not acquired for a rectangular resist pattern to a substrate in the resist pattern formed actually.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is the basis of such a situation, and a cross-section configuration is made to a substrate for the purpose of offering the substrate material for lithography which gives a rectangular resist pattern, without causing phenomena generated in the pattern lower part, such as skirt length and vena contracta, even if it uses excimer laser light, an electron ray, an X-ray, etc. as the light source for more detailed processing.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention for the substrate material for lithography containing a nitrogen-containing compound, a specific organic acid, and a specific extinction nature compound being effective in the case of more detailed pattern formation based on a header and this knowledge, as a result of repeating research variously about the substrate material for \*\*\*\*\* lithography between a substrate and a resist layer.

[0008] That is, the organic acid in which this invention has the nitrogen-containing compound which has at least two amino groups permuted by (A) hydroxyalkyl radical, the alkoxyalkyl group, or its both, and the hydrocarbon group by which a part of (B) hydrogen atom [ at least ] was permuted by the fluorine atom, and the substrate material for lithography characterized by containing (C) extinction nature compound are offered.

[0009]

[Embodiment of the Invention] In the substrate material for lithography of this invention, the nitrogen-containing compound which has at least two amino groups permuted by the hydroxyalkyl radical, the alkoxyalkyl group, or its both as a (A) component is used.

[0010] As such a nitrogen-containing compound, the hydrogen atom of the amino group can mention the melamine permuted by the methylol radical, the alkoxy methyl group, or its both, a urea, guanamine, acetoguanamine, benzoguanamine, glycoluryl, a succinyl amide, an ethylene urea, etc., for example. These nitrogen-containing compounds can be further obtained lower alcohol and by making a methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, etc. specifically react, and alkoxy-izing to making a melamine, a urea, guanamine, acetoguanamine, benzoguanamine, glycoluryl, a succinyl amide, an ethylene urea, etc. react with formalin in ebullition underwater, and methylol-izing them, or this.

[0011] In this nitrogen-containing compound, the melamine derivative with which the hydrogen atom of the amino group was permuted by the methylol radical, the alkoxy methyl group, or its both, a benzoguanamine derivative or glycoluryl, the triazine compound with which it consists of such a melamine derivative or a benzoguanamine derivative especially, especially the triazine compound permuted by the methoxymethyl radical are desirable. This melamine derivative and a benzoguanamine derivative may exist as a dimer or a trimer. And as for these, what \*\*\*\*\* per triazine ring, a methylol radical, or six alkoxy an average of three or more piece methyl groups is more desirable.

[0012] As an example of such a melamine derivative or a benzoguanamine derivative MX-750 by which an average of 3.7 methoxymethyl radicals are permuted per triazine ring of a commercial item, and MW-30 (all are made in Sanwa Chemical) by which an average of 5.8 methoxymethyl radicals are permuted per triazine ring, Methoxymethyl-ized melamines, such as Cymel 300, 301, 303, 350, 370, 771, 325, 327, 703, and 712, Methoxymethyl-ized butoxy methylation melamines, such as Cymel 235, 236, 238, 212, 253, and 254, Butoxy methylation melamines, such as Cymel 506 and 508, a carboxyl group content methoxymethyl-ized iso butoxy methylation melamine like Cymel 1141, Methoxymethyl-ized ethoxy methylation benzoguanamine like Cymel 1123, Methoxymethyl-ized butoxy methylation benzoguanamine like Cymel 1128, carboxyl group content methoxymethyl-ized ethoxy methylation benzoguanamine (all are the Mitsui Cyanamid make) like Cymel 1125-80, etc. are mentioned. Moreover, as an example of glycoluryl, butoxy methylation glycoluryl like Cymel 1170, methylol-ized glycoluryl like Cymel 1172, etc. are mentioned.

[0013] Cymel 1123 of a low benzoguanamine derivative of the permeability near [ which is the wavelength when making KrF excimer laser light into the light source in these ] 248nm, and 1123- 10, 1128, and 1125-80 are desirable, and carboxyl group content methoxymethyl-ized ethoxy methylation benzoguanamine like especially Cymel 1125-80 is suitable. In this invention, the nitrogen-containing compound of this (A) component may be used independently, and may be used combining two or more sorts.

[0014] In this invention substrate material, the organic acid which has the hydrocarbon group by which a part of hydrogen atom [ at least ] was permuted by the fluorine atom as a (B) component is used. As such an organic acid, a part of hydrogen atom [ at least ] can mention aliphatic carboxylic acid, a sulfonic acid, an alkylbenzene carboxylic acid, or a sulfonic acid with the hydrocarbon group permuted by the fluorine atom.

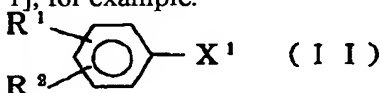
[0015] As the above-mentioned aliphatic carboxylic acid or a sulfonic acid, it is general formula R-X, for example. (I)

The compound expressed with (the alkyl group of the carbon numbers 1-20 by which, as for R in a formula, a part of hydrogen atom [ at least ] was permuted by the fluorine atom, and X are a carboxyl group or a sulfonic group) can be mentioned.

[0016] In the above-mentioned general formula (I), the thing or the thing of partial saturation of saturation is

sufficient as the alkyl group of the carbon numbers 1-20 by which a part of hydrogen atom [ at least ] shown by R was permuted by the fluorine atom, and they may be the shape of a straight chain, a letter of branching, and annular any. Moreover, these hydrocarbon groups may be permuted by one more piece or two sulfonic groups or more, a carboxyl group, a hydroxyl group, the amino group, the cyano group, etc.

[0017] On the other hand, as an alkylbenzene carboxylic acid or a sulfonic acid, it is a general formula [\*\* 1], for example.



The compound expressed with (at least one in R1 and R2 of a formula is the alkyl group of the carbon numbers 1-20 by which a part of hydrogen atom [ at least ] was permuted by the fluorine atom, the remainder is a hydrogen atom, and X1 is a carboxyl group or a sulfonic group) can be mentioned.

[0018] the above-mentioned general formula (II) -- setting -- the hydrogen atom of R1 and R2 -- the thing or the thing of partial saturation of saturation is sufficient as the alkyl group of the carbon numbers 1-20 by which a part thru/or all were permuted by the fluorine atom in part at least -- it may carry out and you may be the shape of a straight chain, a letter of branching, and annular any. Moreover, these alkyl groups may be permuted by one more piece or two sulfonic groups or more, a carboxyl group, a hydroxyl group, the amino group, the cyano group, etc.

[0019] As an example of such an organic acid, trifluoro methansulfonic acid, pentafluoro ethane sulfonic acid, A heptafluoro propane sulfonic acid, a nonafluorobutane sulfonic acid, Trifluoroacetic acid, a pentafluoro propionic acid, heptafluoro butanoic acid, A nona fluoro valeric acid, 4-trifluoromethyl benzenesulfonic acid, 4-trifluoro ethylbenzene sulfonic acid, perfluoro dodecylbenzenesulfonic acid, 1, 2-tetrafluoro ethane disulfonic acid, tetrafluoro isethionic acid, a difluoro sulfo acetic acid, a tetrafluoro taurine (H2N-CF2CF2-SO3H), etc. are mentioned. In these, the point that the configuration improvement effect of the pattern lower part is large to a nonafluorobutane sulfonic acid is suitable.

[0020] In this invention, the organic acid of this (B) component may be used independently, and may be used combining two or more sorts. although the loadings are based also on the class of acid to be used -- the (A) component 100 weight section -- receiving -- usually -- 0.1 - 10 weight section -- it is preferably chosen in the range of 1 - 8 weight section.

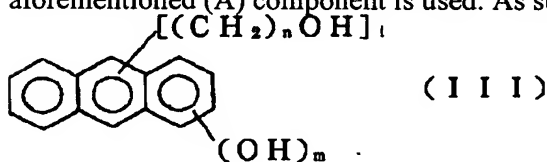
[0021] In this invention substrate material, an extinction nature compound is used as a (C) component. As this extinction nature compound, it has high absorbing power to the light in the sensitization property wavelength region of the sensitization component in the resist layer prepared on this invention substrate material, and there is especially no limit that what is necessary is just what can prevent the scattered reflection by the level difference on the standing wave produced by reflection from a substrate, or the front face of a substrate. As such a thing, a SARISHI rate system, a benzophenone system, a benzotriazol system, a cyanoacrylate system, an azo system, a polyene system, an anthraquinone system, a bis-phenyl sulfone system, a bis-phenyl sulfoxide system, an anthracene system compound, etc. can use all, for example.

[0022] Solubility [ as opposed to the (A) component or a solvent as this (C) component ], control of an INTAMIKISHINGU layer, (A) From points, such as reaction promotion nature at the time of heat bridge formation of a component, to a benzophenone system A bis-phenyl sulfone system, a bis-phenyl sulfoxide system, an anthracene system compound, The benzophenones, i.e., the polyhydroxy benzophenones, which have at least two hydroxyl groups especially, At least one sort of polyhydroxy compounds chosen from the anthracene which has the bis-phenyl sulfones which have at least two hydroxyl groups, the bis-phenyl sulfoxides which have at least two hydroxyl groups, at least one hydroxyl group, or hydroxyl are desirable. Especially a desirable thing is an anthracene system compound in these. These may be used independently and may be used combining two or more sorts.

[0023] As the benzophenones, i.e., polyhydroxy benzophenones, which have at least two above-mentioned hydroxyl groups For example, 2, 4-dihydroxy benzophenone, 2 and 3, 4-trihydroxy benzophenone, A 2, 2', 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone, 2, 2', 5, a 6'-tetra-hydroxy benzophenone, 2 and 2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2, 6-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, A 2, 2'-dihydroxy-4, and 4'-dimethoxy benzophenone and 4-dimethylamino-2' and 4'-dihydroxy benzophenone and 4-dimethylamino-3' and 4'-dihydroxy benzophenone etc. is mentioned.

[0024] moreover, as the bis-phenyl sulfones which have at least two hydroxyl groups, and bis-phenyl sulfoxides Screw (hydroxyphenyl) sulfones and screw (hydroxyphenyl) sulfoxides Screw (polyhydroxy phenyl) sulfones and screw (polyhydroxy phenyl) sulfoxides are desirable. As such a thing For example, a

screw (4-hydroxyphenyl) sulfone, a screw (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) sulfone, A screw (4-hydroxyphenyl) sulfoxide, a screw (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) sulfoxide, A screw (2, 3-dihydroxy phenyl) sulfone, a screw (5-chloro-2, 3-dihydroxy phenyl) sulfone, A screw (2, 4-dihydroxy phenyl) sulfone, a screw (2, 4-dihydroxy-6-methylphenyl) sulfone, A screw (5-chloro-2, 4-dihydroxy phenyl) sulfone, a screw (2, 5-dihydroxy phenyl) sulfone, A screw (3, 4-dihydroxy phenyl) sulfone, a screw (3, 5-dihydroxy phenyl) sulfone, A screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) sulfone, a screw (2, 3, 4-trihydroxy-6-methylphenyl) sulfone, A screw (5-chloro - 2, 3, 4-trihydroxy phenyl) sulfone, A screw (2, 4, 6-trihydroxy phenyl) sulfone, a screw (5-chloro - 2, 4, 6-trihydroxy phenyl) sulfone, A screw (2, 3-dihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (5-chloro-2, 3-dihydroxy phenyl) sulfoxide, A screw (2, 4-dihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (2, 4-dihydroxy-6-methylphenyl) sulfoxide, A screw (5-chloro-2, 4-dihydroxy phenyl) sulfoxide, A screw (2, 5-dihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (3, 4-dihydroxy phenyl) sulfoxide, A screw (3, 5-dihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) sulfoxide, A screw (2, 3, 4-trihydroxy-6-methylphenyl) sulfoxide, A screw (5-chloro - 2, 3, 4-trihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (2, 4, 6-trihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (5-chloro - 2, 4, 6-trihydroxy phenyl) sulfoxide, etc. are mentioned. [0025] Furthermore, as anthracene which has at least one hydroxyl group or a hydroxyalkyl radical, it has an anthracene ring and what has the substituent which can carry out heat bridge formation with the aforementioned (A) component is used. As such a thing, it is a general formula [\*\* 2], for example.



The compound expressed with (the integer of 0-8 and l of the integer of 1-10 and m is [ n ] the integers of 0-6 among a formula, however l and n are not set to 0 to coincidence) can be mentioned. As a compound expressed with the above-mentioned general formula (II) Specifically A 1-hydroxy anthracene, a 9-hydroxy anthracene, 1, 2-dihydroxy anthracene, 1, 5-dihydroxy anthracene, 9, 10-dihydroxy anthracene, 1 and 2, 3-trihydroxy anthracene, 1, 2, 3, a 4-tetra-hydroxy anthracene, 1, 2, 3, 4 and 5, 6-hexa hydroxy anthracene, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-OKUTA hydroxy anthracene, 1-hydroxymethyl anthracene, 9-hydroxymethyl anthracene, 9-hydroxyethyl anthracene, a 9-hydroxy hexyl anthracene, a 9-hydroxy octyl anthracene, 9, 10-dihydroxy methyl anthracene, etc. can be mentioned. Also in these, since heat cross-linking is high and extinction nature fulfills the conditions of being hard to generate INTAMIKISHINGU and is high in addition, anthracene, especially 9-hydroxymethyl anthracene are desirable.

[0026] In this invention substrate material, the extinction nature compound of this (C) component may be used independently, and may be used combining two or more sorts. the content -- the sum total weight of the aforementioned (A) component from Men, such as the acid-resisting effectiveness and spreading engine performance, the (B) component, and the (C) component -- being based -- 5 - 70% of the weight of the range -- it is preferably chosen in 10 - 60% of the weight of the range.

[0027] In this invention substrate material, improvement in spreading nature and the surfactant for striae SHON prevention can be added by request. as such a surfactant -- Sir -- chlorofluorocarbon SC-103, SR-100 (Asahi Glass Co., Ltd. make), EF-351 (northeast fertilizer company make), and Fluorad Fc- fluorochemical surfactants, such as 431, Fluorad Fc-135, Fluorad Fc-98, Fluorad Fc-430, and Fluorad Fc-176 (Sumitomo 3 M company make), are mentioned, and the addition is good to choose in less than 2000 ppm to the solid content of substrate material.

[0028] As for the substrate material for lithography of this invention, it is desirable to dissolve in a suitable solvent and to use the various addition components used by the above-mentioned (A) component, the (B) component, the (C) component, and request in the form of a solution. As a solvent used, for example Under the present circumstances, an acetone, a methyl ethyl ketone, Cyclopentanone, a cyclohexanone, methyl isoamyl ketone, 2-heptanone, Ketones, such as a 1, 1, and 1-trimethyl acetone, ethylene glycol, Ethylene glycol mono-acetate, diethylene-glycol, or diethylene-glycol mono-acetate, Propylene glycol and propylene glycol mono-acetate or these monomethyl ether, Polyhydric alcohol, such as the monoethyl ether, the monopropyl ether, the monobutyl ether, or the monophenyl ether, and the derivative of those, Ester, such as cyclic ether like dioxane, and ethyl lactate, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, can be mentioned. These may be used independently, and may mix and use two or more sorts. Although there is especially no limit about the amount of these organic solvents used, it is desirable to use so that the sum density of the

aforementioned (A) component, the (B) component, and the (C) component may become about 5 - 20% of the weight.

[0029] The substrate material for lithography of this invention does not ask a negative mold and a positive type, but if negatives can be developed using an alkali water solution, it can use any resists. The positive resist which contains a naphthoquinonediazide compound and novolak resin as an example of such a resist, The positive resist containing the compound which generates an acid by exposure, the compound with which it decomposes an acid and the solubility over an alkali water solution increases, and alkali fusibility resin, Although there are a positive resist containing the alkali fusibility resin which has the radical on which the compound and acid which generate an acid by exposure decompose into, and the solubility over an alkali water solution increases, negative resist containing the compound which generates an acid by exposure, a cross linking agent, and alkali fusibility resin, etc. It is not necessarily limited to these.

[0030] First, if one example of the suitable operation of the substrate material for lithography of this invention is explained, after carrying out rotation spreading of the substrate material solution which dissolved in the organic solvent which described the substrate material of this invention above, and was prepared with a spinner etc., it will heat-treat at the temperature of 100-300 degrees C, and the substrate material layer of 0.05-0.5-micrometer thickness will be formed for example, on a substrate. The substrate material of this invention causes crosslinking reaction at this temperature, and it becomes insoluble to an alkali solution. Thus, after forming a substrate material layer, on this, rotation spreading of the resist layer is carried out with a spinner etc., it dries and a resist layer is prepared. Subsequently, this is irradiated for example, with a contraction projection aligner etc. through the mask pattern of a request of radiations, such as KrF or ArF excimer laser light. Next, if it heat-treats and the development of this is carried out using a developer, for example, an alkaline water solution like a 1 - 10-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution, it is a positive type and an exposure part is a negative mold, dissolution removal of the unexposed part will be carried out alternatively, and a resist pattern faithful to a mask pattern will be formed.

[0031]

[Effect of the Invention] A cross-section configuration can give a rectangular resist pattern to a substrate by preparing the substrate material for lithography of this invention between a substrate and a resist layer, without causing phenomena generated in the pattern lower part, such as skirt length and vena contracta, even if it uses excimer laser light, an electron ray, an X-ray, etc. as the light source for the further micro processing.

[0032]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

[0033] Example 1 Cymel 1125-80 (Mitsui Cyanamid make) 100g, 3.5g [ of nonafluorobutane sulfonic acids ], and screw (4-hydroxyphenyl) sulfone 100g was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 2500g, and the substrate material solution was prepared. Spinner spreading of the above-mentioned substrate material solution was carried out on the silicon wafer, desiccation processing was performed for 90 seconds at 90 degrees C, subsequently it heated for 5 minutes at 180 degrees C, and the substrate material layer with a thickness of 1000A was formed. Next, the film which consists of a chemistry magnification mold positive type photoresist "TDUR-DP604" chemistry magnification mold positive type photoresist "TDUR-P034" or a chemistry magnification mold negative-mold photoresist "TDUR-N908" (all are the TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) was formed on the above-mentioned substrate material layer at the respectively separate substrate. After exposing to each substrate using contraction projection aligner NIKON NSR-2005EX8A (NIKON CORP. make) through a mask pattern, the photoresist pattern was obtained by performing heat-treatment for 90 seconds at 130 degrees C on a hot plate, carrying out a development in a tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight subsequently, and washing with pure water. When each obtained resist pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), each cross section of all the pattern lower parts was perpendicular.

[0034] In example 2 example 1, the photoresist pattern was obtained by the same approach except having used the nona fluoro valeric acid instead of the nonafluorobutane sulfonic acid in a substrate material solution, and having used a chemistry magnification mold positive type photoresist "TDUR-DP604" or "TDUR-P034." When each obtained pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), each cross section of the pattern lower part was perpendicular.

[0035] In example 3 example 1, the photoresist pattern was obtained by the same approach except having used trifluoroacetic acid instead of the nonafluorobutane sulfonic acid in a substrate material solution, and



having used the chemistry magnification mold positive type photoresist "TDUR-DP604." When the obtained pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), the cross section of the pattern lower part was perpendicular.

[0036] In example 4 example 1, the photoresist pattern was obtained by the same approach except having used trifluoro methansulfonic acid instead of the nonafluorobutane sulfonic acid in a substrate material solution, and having used the chemistry magnification mold positive type photoresist "TDUR-DP604." When the obtained pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), the cross section of the pattern lower part was perpendicular.

[0037] The photoresist pattern was obtained by processing example 5 Cymel 1125-80 (Mitsui Cyanamid make) 50g, 3.5g [ of nonafluorobutane sulfonic acids ], and 9-hydroxymethyl anthracene 50g by the same approach as an example 1 using the substrate material solution which dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 2000g. When each obtained pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), each cross section of the pattern lower part was perpendicular.

[0038] Example screw (4-hydroxyphenyl) sulfone of comparison 60g and Cymel 1125-80 (Mitsui Cyanamid make) 60g were dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 1200g, and the substrate material solution was prepared. The substrate material layer with a thickness of 1000A was formed by carrying out spinner spreading on a silicon wafer, heating this substrate material solution for 90 seconds at 90 degrees C, and heating it for 90 seconds at 180 more degrees C. Next, the film which consists of a chemistry magnification mold positive type photoresist "TDUR-DP604" chemistry magnification mold positive type photoresist "TDUR-P034" or a chemistry magnification mold negative-mold photoresist "TDUR-N908" (all are the TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) was formed on the above-mentioned substrate material layer at the respectively separate substrate. After exposing to each substrate using contraction projection aligner NIKON NSR-2005EX8A (NIKON CORP. make) through a mask pattern, the photoresist pattern was obtained by performing heat-treatment for 90 seconds at 130 degrees C on a hot plate, carrying out a development in a tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight subsequently, and washing with pure water. When each obtained resist pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), about the pattern obtained from the positive type photoresist, skirt length was accepted in the resist pattern lower part, and the vena contracta was accepted in the resist pattern lower part about the pattern obtained from the negative-mold photoresist.

---

[Translation done.]



**BASE SHEET FOR LITHOGRAPHY**

6

**Patent number:** JP2000221689  
**Publication date:** 2000-08-11  
**Inventor:** HIROSAKI TAKAKO; IGUCHI ETSUKO; KOBAYASHI MASAICHI  
**Applicant:** TOKYO OHKA KOGYO CO LTD  
**Classification:**  
- **International:** G03F7/11; H01L21/027  
- **European:**  
**Application number:** JP19990020507 19990128  
**Priority number(s):** JP19990020507 19990128

**Abstract of JP2000221689**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a base sheet for lithography disposed between a substrate and a resist layer so as to give a resist pattern having a rectangular cross-sectional shape without causing phenomena such as trailing and constriction in the lower part of the pattern even if short-wavelength light such as excimer laser light is used as a light source. **SOLUTION:** (A) A nitrogen-containing compound having at least two amino groups substituted by one or both of hydroxyalkyl and alkoxyalkyl groups, (B) an organic acid having a hydrocarbon group in which at least part of the hydrogen atoms have been substituted by fluorine atoms and (C) a light absorptive compound are combined to obtain the objective base sheet for lithography.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-221689

(P2000-221689A)

(43)公開日 平成12年8月11日(2000.8.11)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

G 0 3 F 7/11

5 0 3

G 0 3 F 7/11

5 0 3

2 H 0 2 5

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 7 4

5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-20507

(22)出願日 平成11年1月28日(1999.1.28)

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 廣▲崎▼ 貴子

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72)発明者 井口 悦子

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74)代理人 100071825

弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リソグラフィー用下地材

(57)【要約】

【課題】 エキシマレーザー光などの短波長光を光源としても、パターン下部に発生する裾引きやくびれなどの現象を起こすことなく、断面形状が矩形のレジストパターンを与えるために、基板とレジスト層との間に施すリソグラフィー用下地材を提供する。

【解決手段】 (A)ヒドロキシアルキル基又はアルコキシアルキル基あるいはその両方で置換されたアミノ基を少なくとも2個有する含窒素化合物、(B)水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換された炭化水素基をもつ有機酸、及び(C)吸光性化合物を組み合わせ、リソグラフィー用下地材とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ヒドロキシアルキル基又はアルコキシアルキル基あるいはその両方で置換されたアミノ基を少なくとも2個有する含窒素化合物、(B) 水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換された炭化水素基をもつ有機酸、及び(C) 吸光性化合物を含有することを特徴とするリソグラフィー用下地材。

【請求項2】 (B) 成分が、水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換された炭化水素基をもつ脂肪族カルボン酸又はスルホン酸及びアルキルベンゼンカルボン酸又はスルホン酸の中から選ばれた少なくとも1種の有機酸である請求項1記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項3】 (A) 成分がトリアジン化合物である請求項1又は2記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項4】 トリアジン化合物がベンゾグアナミン誘導体である請求項3記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項5】 (C) 成分がベンゾフェノン系化合物、ビスフェニルスルホン系化合物、ビスフェニルスルホキシド系化合物及びアントラセン系化合物の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1ないし4のいずれかに記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項6】 (C) 成分がアントラセン系化合物である請求項5記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項7】 (B) 成分の含有量が、(A) 成分100重量部に対し、0.1~10重量部であり、(C) 成分の含有量が、(A) 成分と(B) 成分と(C) 成分との合計重量に基づき、5~70重量%である請求項1ないし6のいずれかに記載のリソグラフィー用下地材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なリソグラフィー用下地材、さらに詳しくは、基板とレジスト層との間に設けることで、エキシマレーザー光や電子線、X線などを光源として用いても、パターン下部に発生する裾引きやくびれなどの現象を起こすことなく、断面形状が矩形のレジストパターンを与えるリソグラフィー用下地材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ホトリソグラフィーを利用して微細な半導体素子を製造する場合、照射光の基板からの反射に起因する定在波が、微細なレジストパターンの形成に支障をきたすことから、それを防止するために、一般にレジスト層と基板との間に反射防止膜を設けることが行われている。

【0003】また、半導体集積回路の微細化に伴い、照射光の短波長化が進み、KrFやArFなどのエキシマレーザー光、あるいは電子線やX線などが用いられるようになってきた。このエキシマレーザー光を照射光として用いる場合、反射防止膜としては、これまで、被膜形成用樹脂、反射光を吸光するための吸光性物質及びそれ

らを熱架橋するための架橋剤を主構成成分とする組成物が種々検討され、これまでに例えば、ヒドロキシアルキル基やアルコキシアルキル基で置換された架橋剤、ベンゾフェノン系、ジフェニルスルホン系あるいはスルホキシド系の染料及びアクリル系樹脂を含有するリソグラフィー用下地材が提案されている(特開平8-87115号公報、特開平9-292715号公報、特開平10-228113号公報など)。

【0004】また、最近では、被膜形成用樹脂の骨格に、吸光性をもつ置換基を導入して、被膜形成用樹脂に吸光性をもたせることが検討され、このようなものとして、キノリニル基、N、O若しくはSをヘテロ原子とする環置換基をもつキノリニル誘導体基、フェナントレニル基、アクリジニル基又はアルキレンアントリル基を含有する樹脂バインダー及びグリコールウリルなどの架橋剤からなる反射防止コーティング組成物(特開平10-204328号公報)、エポキシ樹脂にアントラセン環やナフタレン環などをもつ置換基を有する染料を重合させて得られた樹脂、及びメラミン、尿素、ベンゾグアナミン、グリコールウリルなどの架橋剤を主成分とする反射防止コーティング組成物(WO97/07145号公報)などの2成分を主とする反射防止コーティング組成物も提案されている。

【0005】しかしながら、このような下地材やコーティング組成物によると、従来のパターン寸法では定在波の影響を抑え、レジストパターンの断面形状を改善するものの、より微細化したパターン形状に用いる場合には、より一層の精度の向上が要求されるため、十分に満足しうる結果は得られず、現実形成されるレジストパターンでは、パターン下部に裾引きやくびれなどの現象を生じ、基板に対して断面形状が矩形のレジストパターンが得られないのが実情である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、より微細な加工のためにエキシマレーザー光や電子線、X線などを光源として用いても、パターン下部に発生する裾引きやくびれなどの現象を起こすことなく、基板に対して断面形状が矩形のレジストパターンを与えるリソグラフィー用下地材を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、基板とレジスト層との間に施すリソグラフィー用下地材について種々研究を重ねた結果、特定の含窒素化合物、特定の有機酸及び吸光性化合物を含有するリソグラフィー用下地材が、より微細なパターン形成の際に有効であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、(A) ヒドロキシアルキル基又はアルコキシアルキル基あるいはその両方で

置換されたアミノ基を少なくとも2個有する含窒素化合物、(B)水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換された炭化水素基をもつ有機酸、及び(C)吸光性化合物を含有することを特徴とするリソグラフィー用下地材を提供するものである。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明のリソグラフィー用下地材においては、(A)成分として、ヒドロキシルアルキル基又はアルコキシアルキル基あるいはその両方で置換されたアミノ基を少なくとも2個有する含窒素化合物が用いられる。

【0010】このような含窒素化合物としては、例えばアミノ基の水素原子がメチロール基又はアルコキシメチル基あるいはその両方で置換されたメラミン、尿素、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、スクシニルアミド、エチレン尿素などを挙げることができる。これらの含窒素化合物は、例えばメラミン、尿素、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、スクシニルアミド、エチレン尿素などを、沸騰水中においてホルマリンと反応させてメチロール化することにより、あるいはこれにさらに低級アルコール、具体的にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノールなどを反応させてアルコキシ化することにより得ることができる。

【0011】この含窒素化合物の中で、アミノ基の水素原子がメチロール基又はアルコキシメチル基あるいはその両方で置換されたメラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体又はグリコールウリル、中でもこのようなメラミン誘導体やベンゾグアナミン誘導体からなるトリアジン化合物、特にメトキシメチル基で置換されたトリアジン化合物が好ましい。このメラミン誘導体及びベンゾグアナミン誘導体は二量体又は三量体として存在していてもよい。そして、これらはトリアジン環1個当り、メチロール基又はアルコキシメチル基を平均3個以上6個未満有するものがより好ましい。

【0012】このようなメラミン誘導体又はベンゾグアナミン誘導体の例としては、市販品のトリアジン環1個当りメトキシメチル基が平均3.7個置換されているMX-750、トリアジン環1個当りメトキシメチル基が平均5.8個置換されているMW-30(いずれも三和ケミカル社製)や、サイメル300、301、303、350、370、771、325、327、703、712などのメトキシメチル化メラミン、サイメル235、236、238、212、253、254などのメトキシメチル化ブトキシメチル化メラミン、サイメル506、508などのブトキシメチル化メラミン、サイメル1141のようなカルボキシル基含有メトキシメチル化イソブトキシメチル化メラミン、サイメル1123のようなメトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナ

ミン、サイメル1123-10のようなメトキシメチル化ブトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル1128のようなブトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル1125-80のようなカルボキシル基含有メトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン(いずれも三井サイアナミッド社製)などが挙げられる。また、グリコールウリルの例としては、サイメル1170のようなブトキシメチル化グリコールウリル、サイメル1172のようなメチロール化グリコールウリルなどが挙げられる。

【0013】これらの中で、KrFエキシマレーザー光を光源とする場合には、その波長である248nm付近の透過性の低いベンゾグアナミン誘導体のサイメル1123、1123-10、1128及び1125-80が好ましく、特にサイメル1125-80のようなカルボキシル基含有メトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミンが好適である。本発明においては、この(A)成分の含窒素化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0014】本発明下地材においては、(B)成分として、水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換された炭化水素基をもつ有機酸が用いられる。このような有機酸としては、水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換された炭化水素基をもつ脂肪族カルボン酸又はスルホン酸あるいはアルキルベンゼンカルボン酸又はスルホン酸を挙げることができる。

【0015】上記脂肪族カルボン酸又はスルホン酸としては、例えば一般式

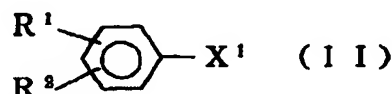


(式中のRは、水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換された炭素数1~20のアルキル基、Xはカルボキシル基又はスルホン酸基である)で表わされる化合物を挙げることができる。

【0016】上記一般式(I)において、Rで示される水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換された炭素数1~20のアルキル基は、飽和のものでも、不飽和のものでもよいし、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよい。また、これらの炭化水素基は、さらに1個又は2個以上のスルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基などにより置換されていてもよい。

【0017】一方、アルキルベンゼンカルボン酸又はスルホン酸としては、例えば一般式

【化1】



(式中のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の中の少なくとも1個は、水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換された炭素数1~20のアルキル基で、残りは水素原子であり、X<sup>1</sup>はカ

ルポキシル基又はスルホン酸基である)で表わされる化合物を挙げることができる。

【0018】上記一般式(ⅠⅠ)において、 $R^1$ 及び $R^2$ のうちの水素原子の少なくとも一部、すなわち一部ないし全部がフッ素原子で置換された炭素数1〜20のアルキル基は、飽和のものでも、不飽和のものでもよい、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよい。また、これらのアルキル基は、さらに1個又は2個以上のスルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基などにより置換されていてもよい。

【0019】このような有機酸の例としては、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘptaフルオロプロパンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロプロピオン酸、ヘptaフルオロ酪酸、ノナフルオロ吉草酸、4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、4 - トリフルオロエチルベンゼンスルホン酸、パーフルオロドデシルベンゼンスルホン酸、1, 2 - テトラフルオロエタンジスルホン酸、テトラフルオロイセチオン酸、ジフルオロスルホ酢酸、テトラフルオロタウリン ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ ) などが挙げられる。これらの中で、パターン下部の形状改善効果が大い点から、ノナフルオロブタンスルホン酸が好適である。

【0020】本発明においては、この(B)成分の有機酸は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その配合量は、使用する酸の種類にもよるが、(A)成分100重量部に対し、通常0.1～10重量部、好ましくは1～8重量部の範囲で選ばれる。

【0021】本発明下地材においては、(C)成分として吸光性化合物が用いられる。この吸光性化合物としては、本発明下地材の上に設けられるレジスト層中の感光成分の感光特性波長域における光に対して高い吸収能を有し、基板からの反射によって生じる定在波や基板表面の段差による乱反射を防げるものであればよく、特に制限はない。このようなものとしては、例えばサリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、アゾ系、ポリエン系、アントラキノン系、ビスフェニルスルホン系、ビスフェニルスルホキシド系、アントラセン系化合物など、いずれも使用することができる。

【0022】この(C)成分としては、(A)成分や溶剤に対する溶解性、インターミキシング層の抑制、

(A) 成分の熱架橋時の反応促進性などの点から、ベンゾフェノン系、ビスフェニルスルホン系、ビスフェニルスルホキシド系、アントラセン系化合物、特に少なくとも2個の水酸基を有するベンゾフェノン類すなわちポリヒドロキシベンゾフェノン類、少なくとも2個の水酸基を有するビスフェニルスルホン類、少なくとも2個の水酸基を有するビスフェニルスルホキシド類、少なくとも1個の水酸基又はヒドロキシル基を有するアントラセン

類の中から選ばれた少なくとも 1 種のポリヒドロキシ化合物が好ましい。これらの中で特に好ましいのはアントラセン系化合物である。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

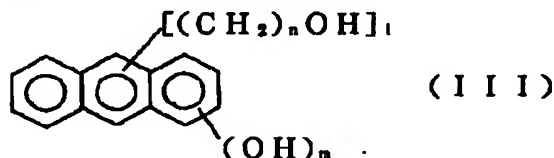
【0023】上記の少なくとも2個の水酸基を有するベンゾフェノン類すなわちポリヒドロキシベンゾフェノン類としては、例えば2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 5, 6' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 6 - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、4 - ジメチルアミノ - 2', 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン、4 - ジメチルアミノ - 3', 4' - ジヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0024】また、少なくとも2個の水酸基を有するビスフェニルスルホン類及びビスフェニルスルホキシド類としては、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン類、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホキシド類、ビス(ポリヒドロキシフェニル)スルホン類、ビス(ポリヒドロキシフェニル)スルホキシド類が好ましく、このようなものとしては、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 3-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(5-クロロ-2, 3-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2, 4-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホン、ビス(5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホン、ビス(5-クロロ-2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(5-クロロ-2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2, 3-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2, 3-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 4-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3, 5-ジヒドロキシフェニル)

ル)スルホキシド、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)スルホキシドなどが挙げられる。

【0025】さらに、少なくとも1個の水酸基又はヒドロキシアルキル基を有するアントラセン類としては、アントラセン環をもち、前記(A)成分と熱架橋しうる置換基を有するものが用いられる。このようなものとしては、例えば、一般式

【化2】



(式中、nは1～10の整数、mは0～8の整数、lは0～6の整数であり、ただしlとnとは同時に0になることはない)で表わされる化合物を挙げることができる。上記一般式(I I)で表わされる化合物としては、具体的には、1-ヒドロキシアントラセン、9-ヒドロキシアントラセン、1, 2-ジヒドロキシアントラセン、1, 5-ジヒドロキシアントラセン、9, 10-ジヒドロキシアントラセン、1, 2, 3-トリヒドロキシアントラセン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキシアントラセン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサヒドロキシアントラセン、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロキシアントラセン、1-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシエチルアントラセン、9-ヒドロキシヘキシルアントラセン、9-ヒドロキシオクチルアントラセン、9, 10-ジヒドロキシメチルアントラセンなどを挙げることができる。これらの中でも、熱架橋性が高く、かつインターミキシングが発生しにくいなどの条件を満たし、加えて吸光性が高いことからアントラセン類、特に9-ヒドロキシメチルアントラセンが好ましい。

【0026】本発明下地材においては、この(C)成分の吸光性化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。その含有量は、反射防止効果及び塗布性能などの面から、前記(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計重量に基づき、5～70重量%の範囲、好ましくは10～60重量%の範囲で選ばれる。

【0027】本発明下地材には、所望により、塗布性の向上やストリーション防止のための界面活性剤を添加することができる。このような界面活性剤としては、サ

ーフロンSC-103、SR-100(旭硝子社製)、EF-351(東北肥料社製)、フロラードFc-431、フロラードFc-135、フロラードFc-98、フロラードFc-430、フロラードFc-176(住友3M社製)などのフッ素系界面活性剤が挙げられ、その添加量は、下地材の固形分に対して、2000ppm未満の範囲で選ぶのがよい。

【0028】本発明のリソグラフィー用下地材は、前述の(A)成分、(B)成分、(C)成分及び所望により用いられる各種添加成分を適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。この際用いられる溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン、1, 1, 1-トリメチルアセトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環状エーテル類や、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。これらの有機溶剤の使用量については特に制限はないが、前記(A)成分と(B)成分と(C)成分との合計濃度が5～20重量%程度になるように用いるのが好ましい。

【0029】本発明のリソグラフィー用下地材は、ネガ型、ポジ型を問わず、アルカリ水溶液を用いて現像できるものであればどのようなレジストでも利用することができる。このようなレジストの例としては、ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型レジストや、露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジストや、露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジストや、露光により酸を発生する化合物、架橋剤、アルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジストなどがあるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0030】本発明のリソグラフィー用下地材の好適な使用方法の1例について説明すると、先ず、例えば基板上に、本発明の下地材を上記した有機溶剤に溶解して調製した下地材溶液をスピナーなどにより回転塗布したのち、100～300℃の温度で加熱処理し、0.05～0.5μmの膜厚の下地材層を形成する。この温度で

本発明の下地材は架橋反応を起し、アルカリ溶液に対して不溶となる。このようにして下地材層を形成したのち、この上にレジスト層をスピンナーなどにより回転塗布し、乾燥してレジスト層を設ける。次いでこれに、例えば縮小投影露光装置などにより、KrF又はArFエキシマレーザー光などの放射線を所望のマスクパターンを介して照射する。次に、加熱処理を行い、これを現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液を用いて現像処理すると、ポジ型であれば露光部分が、ネガ型であれば未露光部分が選択的に溶解除去されて、マスクパターンに忠実なレジストパターンが形成される。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明のリソグラフィー用下地材は、基板とレジスト層との間に設けることで、さらなる微細加工のためにエキシマレーザー光や電子線、X線などを光源として用いても、パターン下部に発生する掘引きやくびれなどの現象を起こすことなく、基板に対して断面形状が矩形的のレジストパターンを与えることができる。

#### 【0032】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0033】実施例1

サイメル1125-80（三井サイアナミッド社製）100g、ノナフルオロブタンスルホン酸3.5g、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン100gをプロピレングリコールモノメチルエーテル2500gに溶解し、下地材溶液を調製した。シリコンウエーハ上に上記下地材溶液をスピンナー塗布し、90℃で90秒間乾燥処理を行い、次いで180℃で5分間加熱し、厚さ1000Åの下地材層を形成した。次に、上記下地材層上に化学増幅型ポジ型ホトレジスト「TDUR-DP604」、化学増幅型ポジ型ホトレジスト「TDUR-P034」又は化学増幅型ネガ型ホトレジスト「TDUR-N908」（いずれも東京応化工業社製）からなる膜をそれぞれ別々の基板に形成した。それぞれの基板に対し、マスクパターンを介して縮小投影露光装置ニコンNSR-2005EX8A（ニコン社製）を用いて露光したのち、ホットプレート上で130℃にて90秒間加熱処理を行い、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて現像処理し、純水にて洗浄することでホトレジストパターンを得た。得られたそれぞれのレジストパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、全てのパターン下部の断面はいずれも垂直であった。

#### 【0034】実施例2

実施例1において、下地材溶液中のノナフルオロブタンスルホン酸の代りにノナフルオロ吉草酸を用い、化学増幅型ポジ型ホトレジスト「TDUR-DP604」又は

「TDUR-P034」を用いた以外は、同様の方法でホトレジストパターンを得た。得られたそれぞれのパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、パターン下部の断面はいずれも垂直であった。

#### 【0035】実施例3

実施例1において、下地材溶液中のノナフルオロブタンスルホン酸の代りにトリフルオロ酢酸を用い、化学増幅型ポジ型ホトレジスト「TDUR-DP604」を用いた以外は、同様の方法でホトレジストパターンを得た。得られたパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、パターン下部の断面は垂直であった。

#### 【0036】実施例4

実施例1において、下地材溶液中のノナフルオロブタンスルホン酸の代りにトリフルオロメタンスルホン酸を用い、化学増幅型ポジ型ホトレジスト「TDUR-DP604」を用いた以外は、同様の方法でホトレジストパターンを得た。得られたパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、パターン下部の断面は垂直であった。

#### 【0037】実施例5

サイメル1125-80（三井サイアナミッド社製）50g、ノナフルオロブタンスルホン酸3.5g、9-ヒドロキシメチルアントラセン50gをプロピレングリコールモノメチルエーテル2000gに溶解した下地材溶液を用い、実施例1と同様の方法で処理することにより、ホトレジストパターンを得た。得られたそれぞれのパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、パターン下部の断面はいずれも垂直であった。

#### 【0038】比較例

ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン60g及びサイメル1125-80（三井サイアナミッド社製）60gをプロピレングリコールモノメチルエーテル1200gに溶解させ、下地材溶液を調製した。この下地材溶液を、シリコンウエーハ上にスピンナー塗布し、90℃で90秒間加熱し、さらに180℃で90秒間加熱することにより、厚さ1000Åの下地材層を形成した。次に、上記下地材層上に化学増幅型ポジ型ホトレジスト「TDUR-DP604」、化学増幅型ポジ型ホトレジスト「TDUR-P034」又は化学増幅型ネガ型ホトレジスト「TDUR-N908」（いずれも東京応化工業社製）からなる膜をそれぞれ別々の基板に形成した。それぞれの基板に対し、マスクパターンを介して縮小投影露光装置ニコンNSR-2005EX8A（ニコン社製）を用いて露光したのち、ホットプレート上で130℃にて90秒間加熱処理を行い、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて現像処理し、純水にて洗浄することでホトレジストパターンを得た。得られたそれぞれのレジストパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、ポジ型ホトレジストから得られたパターンについては、レジスト



パターン下部に裾引きが認められ、ネガ型ホトレジストから得られたパターンについては、レジストパターン下部に

部にくびれが認められた。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成12年1月27日(2000. 1. 27)

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】上記一般式(I)において、Rで示される水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換された炭素数1~20のアルキル基は、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよい。また、これらの炭化水素基は、さらに1個又は2個以上のスルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基などにより置換されていてもよい。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】上記一般式(II)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>のうちの水素原子の少なくとも一部、すなわち一部ないし全部がフッ素原子で置換された炭素数1~20のアルキル基は、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよい。また、これらのアルキル基は、さらに1個又は2個以上のスルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基などにより置換されていてもよい。

#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】この(C)成分としては、(A)成分や溶剤に対する溶解性、インターミキシング層の抑制、

(A)成分の熱架橋時の反応促進性などの点から、ベンゾフェノン系、ビスフェニルスルホン系、ビスフェニルスルホキシド系、アントラセン系化合物、特に少なくとも2個の水酸基を有するベンゾフェノン類すなわちポリヒドロキシベンゾフェノン類、少なくとも2個の水酸基を有するビスフェニルスルホン類、少なくとも2個の水酸基を有するビスフェニルスルホキシド類、少なくとも1個の水酸基又はヒドロキシアシル基を有するアントラセン類の中から選ばれた少なくとも1種のポリヒドロ

キシ化合物が好ましい。これらの中で特に好ましいのはアントラセン系化合物である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

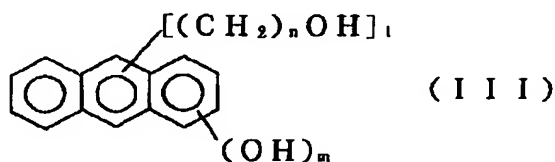
【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】さらに、少なくとも1個の水酸基又はヒドロキシアシル基を有するアントラセン類としては、アントラセン環をもち、前記(A)成分と熱架橋しうる置換基を有するものが用いられる。このようなものとしては、例えば、一般式

【化2】



(式中、nは1~10の整数、mは0~8の整数、lは0~6の整数であり、ただしlとmとは同時に0になることはない)で表わされる化合物を挙げることができる。上記一般式(II)で表わされる化合物としては、具体的には、1-ヒドロキシアントラセン、9-ヒドロキシアントラセン、1,2-ジヒドロキシアントラセン、1,5-ジヒドロキシアントラセン、9,10-ジヒドロキシアントラセン、1,2,3-トリヒドロキシアントラセン、1,2,3,4-テトラヒドロキシアントラセン、1,2,3,4,5,6-ヘキサヒドロキシアントラセン、1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロキシアントラセン、1-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシエチルアントラセン、9-ヒドロキシヘキシルアントラセン、9-ヒドロキシオクチルアントラセン、9,10-ジヒドロキシメチルアントラセンなどを挙げることができる。これらの中でも、熱架橋性が高く、かつインターミキシングが発生しにくいなどの条件を満たし、加えて吸光性が高いことからアントラセン類、特に9-ヒドロキシメチルアントラセンが好ましい。

フロントページの続き

(72)発明者 小林 政一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA03 AB16 AC04 AC05 AC06  
AC08 DA34

5F046 AA07 AA08 AA09 PA07 PA09